

## Polietilénalapú nanokompozitok tulajdonságai

A new-orleansi Tulane Egyetem kutatói a polietilénalapú nanokompozitok tulajdonságait vizsgálták. Egyik kísérletsorozatukban azt próbálták tisztázni, hogy hogyan befolyásolja a nanokompozitok jellemzőit – mindenekelőtt oxigénzáró képességét – az, hogy milyen fajta polietilént (EVA, PE-LD, PE-HD) választanak mátrixként. Egy másik kísérletsorozatban a faliszttal erősített polietilénben vizsgálták a hozzáadott nanoanyagok hatását.

*Tárgyszavak: polietilén; nanokompozit; nanoanyag; fóliagyártás; faliszt; záróképesség; hőtágulás; töltőanyag; kompatibilizálószer.*

## Nanokompozitok különböző polietilénmátrixszal

A szerves vegyülettel, általában *aminokkal módosított nanoméretű rétegszilikátok* már <5%-os mennyiségben erőteljesen megváltoztathatják a polimerek tulajdonságait. Az ilyen kompozitokkal foglalkozó kutatók beszámoltak a mechanikai és a termikus tulajdonságok javulásáról, az áteresztőképesség és az éghetőség csökkenéséről. A kis tömegű töltőanyag viszont nem befolyásolja a feldolgozhatóságot, csak nagyon csekély mértékben növeli a keverék sűrűségét és nem rontja az átlátszóságot sem.

A Tulane Egyetem kutatói fűjt fóliákban próbálták ki a nanoanyagok hatását. A fóliák alapanyagaként kiválasztott polietilének (etilén/vinil-acetát kopolimer, EVA; kis sűrűségű polietilén, PE-LD; nagy sűrűségű polietilén, PE-HD, valamennyi az **ExxonMobil** cég terméke) jellemzőit az 1. táblázat tartalmazza. A nanotöltőanyag a **Southern Clay Products** cég kvaterner ammóniumsóval felületkezelt *Cloisite 20A* márkanévű montmorillonitja volt, amelyben az elemi rétegek eredeti távolsága 24,2 Å. Az apoláros polietilén és a poláros agyag jobb összeférhetősége érdekében a **Du Pont** cég két maleinsavanhidriddel ojtott polietilénjét adagolták: a PE-HD keverékekhez a *Fusabond MB 100D-t* (ojtott PE-HD), a PE-LD keverékekhez a *Fusabond MB 226D-t* (ojtott PE-LLD). Folyási számuk ugyanebben a sorrendben 2, ill. 1,5 g/10 min; olvadáspontjuk 136, ill. 122 °C; mindkettő 1% maleinsavanhidridet tartalmaz. Az EVA keverékekhez nem adtak összeférhetőséget javító adalékot.

A polietiléneket a nanoagyaggal kétcsigás extruderben keverték össze; a granulált keverékekből egycsigás extruderhez csatlakoztatott fűvőfejjel készítettek fóliákat.

A keverékek röntgendiffrakciós vizsgálata igazolta, hogy a polimer behatolt a montmorillonit nanorétegei közé, azaz bekövetkezett a nanokompozitokban az interkaláció/exfoliáció. Az 5% nanoanyagot és 5% Fusabondot tartalmazó PE-HD és PE-LD fóliákban a rétegtávolság 29 Å-re nőtt. Az EVA-ban (összeférhetőséget javító

adalék nélkül) már 2% nanoagyag bekeverésekor 35,9 Å-re távolodtak el az agyagrétegek, és ez a távolság további agyag hozzáadásától (7%-ig) nem változott jelentősen.

1. táblázat

A nanokompozitokhoz felhasznált polietilének jellemzői

Polietilénfajta	Jelzés	Folyási szám, g/10 min (190 °C/2,16 kg)	Sűrűség g/cm <sup>3</sup>
EVA (15,5% VA)	LD708.62	5	0,935
PE-LD	LD120	2	0,918
PE-HD	HD7845.30	0,45	0,958

Az EVA és a PE-LD fóliák húzóvizsgálatból meghatározott mechanikai tulajdonságait a 2. táblázat mutatja. Az EVA fóliák modulusa nőtt a bekevert agyag mennyiségével; 5% agyag hatására az alappolimer értékéhez képest megduplázódott. A kompatibilizálószeret tartalmazó PE-LD agyag nélkül hasonló tulajdonságokat mutatott, mint az alappolimer; de 5% agyag hozzáadásával modulusa 37%-kal nőtt. Sem az EVA, sem a PE-LD szakítószilárdsága nem nőtt, inkább kis csökkenést mértek. Ez arra utal, hogy a töltőanyag és a mátrix között gyenge kölcsönhatás alakult ki.

2. táblázat

Az EVA-ból és a PE-LD-ből fűjt fóliák húzóvizsgálatból meghatározott mechanikai tulajdonságai

Összetétel, %	Húzószilárdság, MPa	Húzómodulus MPa (1%-os nyúlásnál),	Szakadási nyúlás, %
EVA	17,0	27,7	912
Agyag/EVA 2/98	18,8	43,5	493
Agyag/EVA	14,8	59,7	843
Agyag/EVA	14,0	51,3	517
PE-LD	15,2	75,5	289
PE-LD/MB226D 95/5	14,3	73,3	225
Agyag/PE-LD/MB226D 5/90/5	13,0	100,3	231

A PE-HD húzóvizsgálatának eredményei (3. táblázat) a hideg nyúlás jelenségeit mutatják. A próbatesten erős nyakképződést figyeltek meg. Az összeférhetőséget javító adalék növelte a húzószilárdságot és a moduluszt; az agyag bekeverése tovább növelte a moduluszt de gyengítette a szilárdságot, bár annak értéke nem volt sokkal kisebb az alappolimerénél.

3. táblázat

A PE-HD-ből fűjt fóliák húzóvizsgálatból meghatározott mechanikai tulajdonságai

Összetétel, %	Feszültség a nyúláshatáron, MPa	Nyúlás a folyáshatáron, %	Húzómodulus, MPa (1%-os nyúlásnál)	Szakítószilárdság, MPa	Szakadási nyúlás, %
PE-HD	20,3	10,0	457	31,5	553
PE-HD/MB100D 95/5	25,6	12,1	478	37,8	528
Agyag/PE-HD/MB100D 5/90/5	19,3	11,5	512	29,3	380

A fóliák oxigénáteresztő képességét a 4. táblázat tartalmazza. Az EVA fóliák oxigénáteresztése csökken az agyag mennyiségének növelésével, 5% agyaggal már a felére. A további adagolás hatása már jelentéktelen. A PE-LD-ben és a PE-HD-ben a kompatibilizálószer erősen rontja a polimer eredeti záróképességét. A PE-LD-ben az agyag pozitív hatása ellensúlyozza a Fusabond negatív hatását, és a kompozit oxigénáteresztése hasonló az alappolimeréhez. A PE-HD-ben azonban olyan erős a Fusabond záróképességet rontó hatása, hogy a nanoagyag azt már nem tudja ellensúlyozni, a kompozit áteresztőképessége lényegesen nagyobb, mint az alappolimeré.

4. táblázat

A polietilénfóliák oxigénáteresztő képessége

Összetétel, %	Oxigénáteresztés, $\text{mm}^3/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{bar}$
EVA	145,8
Agyag/EVA 2/98	106,8
Agyag/EVA 5/95	76,6
Agyag/EVA 7/93	81,0
PE-LD	78,2
PE-LD/MB226D 95/5	104,2
Agyag/PE-LD/MB226D 5/90/5	71,1
PE-HD	24,0
PE-HD/MB100D 95/5	82,9
Agyag/PE-HD/MB100D 5/90/5	86,9

A polimer gázáteresztése a kristályosság mértékétől és szerkezetétől, továbbá a polárosságtól függ. A szorosan egymás mellé simuló PE-HD molekulákon keresztül az oxigén nehezen hatol át, ezért a PE-HD-nek a legjobb a záróképessége. Az ojtott polie-

tilén bekeverésével egyrészt nő a keverék polárossága, a terjedelmes anhidridcsoportok pedig fellazítják a PE-láncok közötti távolságot, ezáltal csatornákat nyitnak az oxigén számára. Ezt elektronmikroszkópos felvételek is igazolták.

A kísérletek alapján megállapították, hogy *a nanoanyagok növelik a polietilének modulusát, de nem növelik a húzószilárdságát. A legnagyobb mértékben az EVA modulusa nőtt meg. Az a meglehetősen közkeletű vélemény, hogy a nanoanyagok javítják a polimerek gázokkal szemben mutatott záróképességét, csak az EVA-ban igazolódott. A nanoanyagok bekeveréséhez szükséges kompatibilizálószer olyan mértékben rontják a záróképességet, hogy a nanokompozitokból készített fóliák – mindenekelőtt a PE-HD fóliák záróképessége sokkal rosszabb az eredeti anyagénál.*

## **Falisztet tartalmazó kompozitok tulajdonságainak javítása kompatibilizálószerrel és nanoaggal**

A farosttal erősített hőre lágyuló anyagok egyre népszerűbbek. Mátrixként gyakran alkalmaznak polietilént. A farostot tartalmazó polietilének hátránya azonban, hogy viszonylag kicsi a modulusuk és a hornyolt próbatesten mért ütésállóságuk, nagy a hőtágulási együtthatójuk és hajlamosak a kúszásra. A Tulane Egyetem kutatói egy kísérletsorozat keretében azt vizsgálták, hogy összeférhetőséget javító adalékokkal és nanoaggalokkal javíthatók-e a farost/polietilén kompozitok tulajdonságai.

Polietilénként valamennyi kísérletben a **Paxon** cég *AD600007* jelzésű PE-HD-jét használták (folyási száma 0,73 g/10 min, sűrűsége 0,963 g/cm<sup>3</sup>). Kompatibilizálószerként az előbbi kísérletsorozatban is használt két *Fusabond* mellett a **Crompton** cég *Polybond 3009* és *3109* nevű termékét is kipróbálták. Az első 1% malein-savanhidriddel ojtott PE-HD, a második ugyanilyen PE-LLD; folyási számuk hasonló sorrendben 5, ill. 30 g/10 min; olvadáspontjuk 127, ill. 123 °C. A keményfából kapott faliszt szemcsemérete 150-400 µm, a nanoaggal az előző kísérletben is alkalmazott *Cloisite 20A* volt.

A kompozitok készítésekor kétcsigás extruderben először a kompatibilizálószer keverték össze a PE-HD-vel, majd a granulált keverékhez farostot adva (50/50, ill. 30/70 polimer/farost arányban) ismételten átengedték ezen az extruderen.

A nanoaggalot is tartalmazó kompozitok előállításakor a 10% *Fusabond MB 100D* adalékot tartalmazó PE-HD-t a második extrudálásakor 2, 6 vagy 10% nanoaggal keverték és granulálták, majd egy harmadik extrudálással 50% faliszttal dolgozták össze. Ezekben a kompozitokban a faliszt/PE-HD/MB100D/aggal végső aránya a következő volt: 50/44/5/1, 50/42/5/3, 50/40/5/5.

A sajtolt próbatestek törésfelületeinek elektronmikroszkópos felvételein jól lehetett látni, hogy a kompatibilizálószer nélküli keverékekben élesen elkülönülnek a faliszt szemcséi a mátrixtól, az ilyen adalékot tartalmazókban viszont *a faliszt teljesen beágyazódott a polimerbe.*

A falisztet és kompatibilizálószer tartalmazó keverékek mechanikai és termikus tulajdonságait az *5. táblázat* tartalmazza. A hajlítóvizsgálat során egyetlen próbatest törése sem volt rideg törés. Mind a négy kompatibilizálószer növelte a falisztes keve-

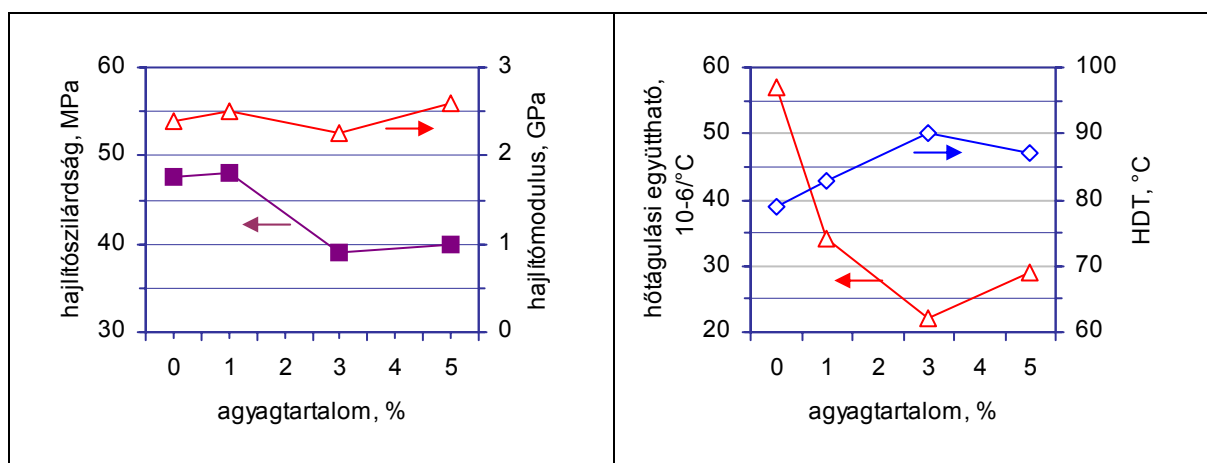
rék hajlítoszilárdságát és ütésállóságát. A hajlítómodulus növelésében különösen jó hatásfokú volt a PE-HD alapú *Fusabond MB 100D* és a *Polybond 3009*. A faliszt látványosan csökkentette a hőtágulást és növelte a terhelés alatti lehajlás hőmérsékletét (HDT), mégpedig mennyiségével együtt növekedő mértékben, amit a MB 100D és a 3009 adalék tovább fokozott.

5. táblázat

A falisztet és kompatibilizálószeret tartalmazó keverékek mechanikai és termikus tulajdonságai

Összetétel, %	Hajlítoszilárdság, MPa	Hajlítómodulus, MPa	Ütésállóság*, J/m	Hőtágulás (40–80 °C), $\mu\text{m}/\text{mm} \cdot ^\circ\text{C}$	HDT, °C
PE-HD	33,8	1090	203	0,148	53,8
Fa/PE-HD 50/50	27,3	1970	26,2	0,101	88,7
Fa/PE-HD/MB100D 50/45/5	47,7	2330	48,1	0,056	80,7
Fa/PE-HD/MB100D 50/48/2	50,1	2400	nincs adat	0,070	78,3
Fa/PE-HD/MB226D 50/45/5	39,7	1680	53,4	0,111	75,5
Fa/PE-HD/3009 50/45/5	47,4	2340	42,7	0,073	81,7
Fa/PE-HD/3109 50/45/5	46,3	2150	42,7	0,120	75,6
Fa/PE-HD/MB100D 70/25/5	52,4	3180	48,1	0,043	104,1
Fa/PE-HD/MB226D 70/25/5	47,4	2870	48,1	0,042	100,2

\* hornyolt próbatesten mérve.



1. ábra A nanoagyag mennyiségének hatása a faliszt/PE-HD/nanoagyag kompozitok tulajdonságaira

A nanoagyaggal készített keverékekben a második extrudálás után, amikor a falisztet még nem adták hozzá, az agyag nanorétegei közötti távolság 27,4–29,5 Å volt.

A faliszttel végzett harmadik extrudálás után ezek a távolságok 31,3–34,7 Å-re nőttek, azaz a faliszt fokozta az interkaláció/exfoliációt. A nanoagyag mennyiségének hatását a hajlítószilárdságra, ill. a hajlítómodulusra és a hőtágulásra, ill. a terhelés alatti lehajlás hőmérsékletére az 1. ábra érzékelteti. A hajlítószilárdság 3% agyag adagolásánál erősen csökken, és a húzóvizsgálatban mért szakadási nyúlás is mindössze 4–5% az agyagot nem tartalmazó falisztes kompozitok 6–7%-os nyúlásával szemben. Az agyag hatására a keverék ridegebbé válik. A rugalmassági modulus keveset változik és csak 5% agyag hozzáadásával kezd nőni. Csökkenti viszont az agyag a hőtágulást és növeli a terhelés alatti behajlás hőmérsékletét, de csak 3%-os mennyiségig.

Összeállította: Pál Károlyné

Yang Zhong; Janes, D. stb.: Mechanical and oxygen barrier properties of organoclay-polyethylene nanocomposite films. = Polymer Engineering and Science, 47. k. 7. sz. 2007. p. 1101–1107.

Yang Zhong; Poloso, T. stb.: Enhancement of wood/polyethylene composites via compatibilization and incorporation of organoclay particles. = Polymer Engineering and Science, 47. k. 6. sz. 2007. p. 797–803.